



# KOREAN PATENT ABSTRACTS(KR)

Document Code:A

(11) Publication No.1020000053663 (43) Publication.Date. 20000825

(21) Application No.1020000004457 (22) Application Date. 20000129

(51) IPC Code:  
C09D175/00

(71) Applicant:  
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

(72) Inventor:  
HANS YOSEV LAS  
ULICH FREUDENBERG  
REINHARD HALPAP  
MICHAHEL GRAL

(30) Priority:  
99 19903710 19990130 DE

(54) Title of Invention  
POWDER COATING CROSSLINKING BINDING AGENT CONTAINING URETDIONE  
RADICAL AND FREE ISOCYANATE

(57) Abstract:

PURPOSE: An uretdione powder coating crosslink binding agent is provided which has high crosslinking functionality and high isocyanate content.

CONSTITUTION: An intermediate compound is produced by reacting polyol which has ester and(or) carbonate radicals except hydroxypivalic acid neopentylglycol ester with isocyanate component which has uretdione radical wherein average isocyanate functionality is 2.0-8.0, free isocyanate content is 2.1-6.0wt%, uretdione radical content is 10-1 wt%, urethane radical content is 10-17wt% and ester radical content is 1-17wt%. The polyurethane powder coating composition has the intermediate compound as a crosslink agent and isocyanate reactive compound as a binding agent.

COPYRIGHT 2000 KIPO

if display of image is failed, press (F5)

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup> (11) 공개번호 특2000-0053663  
C09D 175/00 (43) 공개일자 2000년08월25일

(21) 출원번호 10-2000-0004457  
(22) 출원일자 2000년01월29일  
(30) 우선권 주장 19903710.8 1999년01월30일 독일(DE)  
(71) 출원인 바이엘 약티엔게젤샤프트 발프리더 하يدر  
독일 데-51368 레버쿠센  
(72) 발명자 라스, 한스-요제프  
독일50733퀵른나미비아스트라쎄34  
프로이덴베르크, 울리히  
독일50259폴하임하넨스트라쎄85  
할파프, 라인하르트  
독일51519오덴탈인데르힐트샤이드6  
그랄, 미하엘  
독일51371레버쿠센히트도르페르스트라쎄205  
(74) 대리인 주성민, 김영

심사청구 : 없음

(54) 우레트디온기 및 유리 이소시아네이트 함유 분말 코팅가교결합제

요약

본 발명은 40 °C 미만에서는 고체이고 125 °C 초과에서는 액체이고, 히드록시피발산 네오펜틸글리콜 에스테르 이외의 에스테르 및(또는) 카르보네이트기 함유 폴리올과 우레트디온기 함유 이소시아네이트 성분의 반응에 의해 제조되고,

(a) 평균 이소시아네이트 관능도 2.0 내지 8.0 및 유리 이소시아네이트기 함량 (NCO로서 계산됨, 분자량 = 42) 2.1 내지 6.0 중량%,

(b) 우레트디온기 함량 (C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로서 계산됨, 분자량 = 84) 10 내지 19 중량%,

(c) 우레탄기 함량 (-NH-CO-O로서 계산됨, 분자량 = 59) 10 내지 17 중량%, 및

(d) 에스테르기 -CO-O 함량 (-CO-O로서 계산됨, 분자량 = 44) 및(또는) 카르보네이트기 -O-CO-O (-CO-O로서 계산됨, 분자량 = 44) 1 내지 17 중량%를 갖는 중부가 화합물에 관한 것이다.

또한 본 발명은 상기 중부가 화합물을 사용하여 가교결합제로서 중부가 화합물 및 결합제로서 이소시아네이트 반응성 화합물을 함유하는 2 성분 폴리우레탄 분말 코팅 조성물로 제조하는 방법에 관한 것이다.

색인어

중부가 화합물, 가교결합제, 결합제, 분말 코팅 조성물.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 신규 우레트디온기 함유 중부가 화합물, 이의 제조 방법 및 폴리우레탄 플라스틱의 제조를 위한 출발 성분, 특히 열에 의해 가교결합될 수 있는 분말 코팅용 가교결합제로서의 이의 용도에 관한 것이다.

우레트디온기 함유 중부가 화합물을 내후성이 높은 폴리우레탄 (PU) 분말 코팅물용의 차폐기가 없는 가교결합제로서 사용하는 것이 증가되고 있다. 우레트디온기의 유리 이소시아네이트기와의 열분해에 이어 히드록시 관능성 결합제와의 반응을 상기 화합물과의 가교결합 원리로서 사용한다.

우레트디온 분말 코팅 가교결합제가 공지되어 있지만 시장에서 주목을 끌수는 없었다. 그 이유는 특히

현재 시판되고 있는 제품의 비교적 낮은 이소시아네이트 함량 및 종종 2.0 미만의 낮은 평균 관능도에 기인한다. 그러나, 높은 NCO 함량 및 2.0 이상의 가능한 한 최고의 관능도를 갖는 가교결합제 성분이 페인트 및 코팅물에 있어서 양호한 내성과 동가인 적절한 가교결합 밀도를 제공하는데 바람직하다.

유럽 특허 출원 제45 994호에는 선형 이관능성 IPDI-우레트디온 및 화학양론적 양 미만의 단순 디올의 반응 생성물에 기재되어 있는데, 이는 임의로 차폐제가 없는 분말 코팅 가교결합제로서 에테르기를 함유한다. 비차폐 유리 말단 이소시아네이트기 8 중량% 이하를 함유할 수 있는 이들 중부가 생성물은 총 이소시아네이트의 고풍량 (우레트디온기로서 유리 형태 및 내부적으로 차폐된 형태로 존재하는 전체 이소시아네이트기) 및 관능도 2.0으로 구별되지만, 특히 산업적 규모에서의 이의 제조는 어렵다.

유리 형태로의 열불안정성 우레트디온기의 분해가 히드록시 관능성 반응쌍의 존재하에 110 °C에서 현저하게 시작하기 때문에 우레트디온기 함유 중부가 화합물의 합성에서는 상기 온도를 초과하지 않아야 한다. 그러나, 상기 온도 범위에서 유럽 특허 출원 제45 994호에 기재된 생성물은 높은 용융 정도를 가지므로 용융물 중에서의 제조를 위한 이의 성능은 부적절한 교반가능성으로 인하여 산업적 규모에서는 제한된다. 산업적 대규모에서 상기 우레트디온 가교결합제는 이소시아네이트에 대해 불활성인 용매 중의 용액으로서만 제조될 수 있다. 이어서 보조 용매는 추가의 공정 단계에서 제거되어야 한다. 유럽 특허 출원 제669 354호에 기재되어 있고 출발 물질이 고전단력의 작용하에 특별 반응 스크류 또는 압출기내에서 서로 반응할 수 있는 상기 중부가 화합물의 무용매 (solvent free) 제조 방법은 매우 많은 비용을 요구하고 장치의 견지에서 비용이 매우 많이 든다.

그러나, 유럽 특허 출원 제45 994호에 기재된 중부가 생성물의 주요 단점은 일반적으로 약 100 °C에서 용융 압출에 의해 분말 코팅물의 제조 동안 히드록시 관능성 결합제와 반응하는 비차폐 유리 이소시아네이트기의 비교적 높은 함량이다. 상기 방법으로 예비 가교결합된 분말 코팅물은 스토브 공정에서 불리한 유동학적 특성을 나타내어 얻어진 코트가 경화후에 중간 정도의 광학적 성질, 특히 완전히 부적절한 유동성을 가진다.

바람직하지 않은 예비 가교결합의 문제점은 주로 유리 이소시아네이트기의 함량이 높은 모든 PU 분말 코팅 경화제에 대해 존재한다. 예를 들면, 차폐제가 없고 선형 IPDI 우레트디온 및 단순 디올로부터 얻은, 유럽 특허 출원 제45 996호 및 동 제45 998호에 기재된 분말 코팅 가교결합제의 경우 말단 유리 이소시아네이트기는 모노아민 또는 모노알콜과 적어도 부분적으로 반응한다. 압출기 내에서의 곤란한 예비 반응은 상기 방법으로 저지될 수는 있으나 이관능성 화합물로의 쇄종결 반응은 총 이소시아네이트 함량을 유의적으로 감소시키고 동시에 평균 관능도는 2.0 미만으로 감소된다. 또한, 상기 특허 문헌 모두의 생성물은 우레트디온기의 유리 형태로의 분열 온도에서 높은 용융 정도를 가지므로 이는 유럽 특허 출원 제669 354호의 비용이 많이 드는 방법에 의해 또는 용액 중에서만 신뢰적으로 재생 가능하게 제조될 수 있다.

유럽 특허 출원 제639 598호는 에스테르기 또는 카르보네이트기 함유 쇄연장제를 사용하는 우레트디온 분말 코팅 가교결합제의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 방법에 의해 얻은 생성물은 이의 용점보다 약간 높은 온도에서만 낮은 용융 정도를 가지므로 무용매 제조가 간단한 교반 장치에서 처음으로 가능하게 되었다. 이합체 디올이 쇄연장제로서 사용된 유럽 특허 출원 제720 994호에 기재된 우레트디온 가교결합제는 무용매 제조 방법에 대해 충분히 낮은 용융 정도를 가진다. 그러나, 사용된 쇄연장제의 비교적 높은 분자량으로 인하여 두 문헌의 생성물은 유럽 특허 출원 제45 996호의 것과 비교하여 총 이소시아네이트 함량이 감소되었다.

유럽 특허 출원 제669 353호에 따르면 우레트디온기, 히드록실기를 함유하고 평균 관능도가 2.0인 폴리우레탄은 과량의 디올 및(또는) 폴리에스테르 디올과 선형 IPDI 이합체의 무용매 반응에 의해 특별 강력 혼련기에서 제조될 수 있다. 3 이상의 관능성 폴리올 및(또는) 분지쇄 폴리에스테르 폴리올을 사용하여 유럽 특허 출원 제825 214호 및 동 제780 417호에 나타낸 바와 같이 2 및 3 이상의 관능도를 갖는 OH-말단 우레트디온 가교결합제를 제조한다. 그러나, 중부가 화합물내의 높은 관능도의 이점은 가교결합제 분자 중에 존재하는 히드록실기가 또한 스토브 조건하에 우레탄화되고 상기 방법으로 결합제의 가교결합에 허용되는 내부적으로 차폐된 NCO 함량을 유의적으로 감소시킨다는 것이다.

임의로 이소시아네이트기를 함유하는 HDI 이합체로부터 제조된 우레트디온 분말 코팅 가교결합제는 유럽 특허 출원 제760 380호에 공지되어 있다. 우레트디온기로 인하여 생성물은 잠재 NCO 함량이 매우 높지만 HDI 폴리이소시아네이트에 대해선 통상적인 결정화에 대하여 낮은 경향을 나타내고 강력 냉각으로 도 이는 몇 시간 또는 몇일 후에야 완전히 경화된다. 따라서 산업적 규모에서의 제조는 실용적이지 않다.

유럽 특허 출원 제790 266호는 우레트디온 및 이소시아네이트기를 함유하고, 트리알킬포스핀 촉매화에 의해 제조된 IPDI 이합체, 쇄연장제로서 디올 및(또는) 디-2급 디아민, 및 임의로 모노알콜 또는 모노아민으로부터 제조되는 중부가 생성물에 관한 것이다. 또한 생성물은 유리 이소시아네이트기의 비교적 높은 함량 및 이에 따른 높은 관능도와 함께 총 이소시아네이트 고풍량을 가질 수 있다. 특정 이합체화 및 마무리처리 조건에 따라 좌우되며 각각의 경우 광범위하게 변하는 상원체 함량을 갖도록 얻어진 분지쇄 출발 폴리이소시아네이트로 인하여 제조는 비용이 많이 드는 정확한 관능도의 결정 이후 및 유기 용액 중에서만 계속된다.

실질적으로 모든 요건을 만족시키고 특히 가능한 한 높은 가교결합 관능도와 함께 높은 총 이소시아네이트 함량을 갖고 동시에 문제 없이 간편한 방법으로 제조될 수 있는 우레트디온 분말 코팅 가교결합제는 공지되어 있지 않다.

본 발명의 목적은 우레트디온기를 함유하고 종래 기술에 대해 상기 기재된 단점을 갖지 않는 PU 분말 코팅 가교결합제를 제공하는 것이다.

상기 목적은 후술되는 본 발명에 따른 중부가 화합물 및 이의 제조 방법에 의해 달성될 수 있다. 본 발명에 따른 중부가 화합물은 간단한 장치내에서 무용매 방법에 의해 화학양론적 양 미만의 에스테르 및(또는) 카르보네이트기를 함유 폴리올과 선형 우레트디온 폴리이소시아네이트의 반응에 의해 분말 코팅

가교결합제로서 적합한 화합물이 제조될 수 있다는 뜻밖의 관찰을 근거로 한다.

시판되고 있는 분말 코팅 결합제와 배합되어 상기 화합물은 유리 이소시아네이트기의 높은 함량에도 불구하고 우수한 유동성 및 매우 높은 광택에 의해 구별되는 코팅물을 제공한다. 유럽 특허 출원 제639 598호의 교시에 따르면 에스테르 및(또는) 카르보네이트기 함유 중부가 화합물은 유리 이소시아네이트기의 함량이 2.0 중량% 미만인 경우에만 분말 코팅 가교결합제로서 사용하기에 적합하기 때문에 놀라운 것이다. 또한, 비차폐 이소시아네이트기의 함량이 지나치게 높은 생성물은 압출기에서의 피할 수 없는 예비 가교결합으로 인하여 만족스럽지 않은 광택 특성을 갖는 코팅물을 유도함이 유럽 특허 출원 제760 380호 (제7면 34 내지 40행)에 기재되어 있다.

히드록시피발산 네오펜틸글리콜 에스테르는 강력 혼련기에서 우레트디온기 함유 중부가 화합물의 무용매 제조 방법에 적합한 출발 화합물로서 유럽 특허 출원 제669 354호에 일련의 단순 디올로 기재되어 있으나 전문가들은 상기 문헌으로부터 본 발명에 대한 모든 임의의 구체적인 지시사항을 얻을 수는 없었다. 구체적으로는 선형 우레트디온 폴리이소시아네이트가 간단한 교반 장치에서 용융물 중 에스테르기 및(또는) 카르보네이트기 함유 폴리올과 반응하여 매우 높은 총 이소시아네이트 함량을 갖고 상당한 유리 이소시아네이트기 함량에도 불구하고 통상의 폴리에스테르 폴리올로 우수한 품질의 페인트막을 제공할 수 있음이 기재되어 있지 않다. 오히려, 본 발명에 따른 방법의 생성물과는 대조적으로 에스테르기 함유 천연장제로서 히드록시피발산 네오펜틸글리콜 에스테르의 유일한 사용으로 제조된 유리 이소시아네이트기를 갖는 우레트디온 분말 코팅 가교결합제는 상당한 표면 결함, 특히 현저한 오렌지-껍질 효과를 갖는 코팅물을 야기함을 알 수 있다.

#### 발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명은 40 °C 미만에서는 고체이고 125 °C 초과에서는 액체이고, 히드록시피발산 네오펜틸글리콜 에스테르 이외의 에스테르 및(또는) 카르보네이트기 함유 폴리올과 우레트디온기 함유 이소시아네이트 성분의 반응에 의해 제조되고,

(a) 평균 이소시아네이트 관능도 2.0 내지 8.0 및 유리 이소시아네이트기 함량 (NCO로서 계산됨, 분자량 = 42) 2.1 내지 6.0 중량%,

(b) 우레트디온기 함량 ( $C_2N_2O_2$ 로서 계산됨, 분자량 = 84) 10 내지 19 중량%,

(c) 우레탄기 함량 ( $-NH-CO-O-$ 로서 계산됨, 분자량 = 59) 10 내지 17 중량%, 및

(d) 에스테르기  $-CO-O$  함량 ( $-CO-O$ 로서 계산됨, 분자량 = 44) 및(또는) 카르보네이트기  $-O-CO-O$  ( $-CO-O$ 로서 계산됨, 분자량 = 44) 1 내지 17 중량%를 갖는 중부가 화합물에 관한 것이다.

또한 본 발명은

(A) 이소시아누레이트기가 없는 우레트디온 폴리이소시아네이트, 및 임의로

(B) 성분 (A) 및 (B)의 총 중량을 기준으로 하여 10 중량% 이하의 기타 디이소시아네이트를

(C) 히드록시피발산 네오펜틸글리콜 에스테르 이외의 에스테르기 및(또는) 카르보네이트기를 함유하고 평균 분자량이 134 내지 2000인 폴리히드록시 화합물, 임의로는

(D) 성분 (C) 및 (D)의 총 중량을 기준으로 하여 70 중량% 이하의 에스테르기 및 카르보네이트기가 없고 분자량이 62 내지 400인 기타 폴리히드록시 화합물, 및

(E) 화합물 (C), (D) 및 (E)의 총 중량을 기준으로 하여 20 중량% 이하의 하나의 이소시아네이트 반응기를 함유하는 화합물과,

임의로는 이소시아네이트기 대 이소시아네이트 반응기의 등량비 1.2:1 내지 1.8:1로 반응시킴으로써 상기 중부가 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

또한 본 발명은 가교결합제로서 본 발명에 따른 중부가 화합물, 및 결합제로서 이소시아네이트 반응성 화합물을 함유하는 2 성분 폴리우레탄 분말 코팅 조성물에 관한 것이다.

#### 발명의 구성 및 작용

본 발명에 따른 방법의 출발 화합물 (A)는 이소시아누레이트기가 없는 우레트디온 폴리이소시아네이트이다. 이는 디이소시아네이트의 이소시아네이트기의 일부를 촉매적으로 이합제화한 후 바람직하게는 예를 들면 박막 증류에 의해 과량의 미반응 디이소시아네이트를 제거함으로써 얻을 수 있다. 임의의 지방족, 지방족, 아로마틱 및(또는) 방향족으로 결합된 이소시아네이트기를 갖는 디이소시아네이트는 출발 화합물 (A)의 제조에 적합하며 분자량 140 내지 400인 것이 바람직하다. 이의 예로는 1,4-디이소시아나토부탄, 1,6-디이소시아나토 헥산 (HDI), 2-메틸-1,5-디이소시아나토펜탄, 1,5-디이소시아나토-2,2-디메틸펜탄, 2,2,4 및 2,4,4-트리메틸-1,6-디이소시아나토헥산, 1,10-디이소시아나토데칸, 1,3 및 1,4-디이소시아나토시클로헥산, 1,3-디이소시아나토-2(4)-메틸시클로헥산, 1-이소시아나토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아나토메틸-시클로헥산 (이소포론디이소시아네이트, IPDI), 1-이소시아나토-1-메틸-4(3)-이소시아나토메틸-시클로헥산, 4,4'-디이소시아나토디시클로헥실메탄, 1,3 및 1,4-페닐렌-디이소시아네이트, 2,4 및 2,6-톨루일렌-디이소시아네이트 및 이의 이성질체의 혼합물, 디페닐메탄-2,4' 및(또는) -4,4'-디이소시아네이트, 나프틸렌-1,5-디이소시아네이트 및 상기 디이소시아네이트의 혼합물이 있다.

출발 화합물 (A)의 제조에 적합한 촉매는 이소시아네이트기, 예를 들면 미국 특허 제4,614,785호, 4행, 11 내지 47열, 독일 특허 출원 제1,934,763호 또는 동 제3,900,053호에 기재된 3급 유기 포스핀, 유럽 특허 출원 제45,995호, 독일 특허 출원 제3,227,779호 또는 동 제3,437,635호에 기재된 트리스-(디알킬아미노)-포스핀, 독일 특허 출원 제1,081,895호, 유럽 특허 출원 제317,744호 또는 동 제854,141호에 기재된 치환된 피리딘, 유럽 특허 출원 제417,603호에 기재된 치환된 이미다졸 또는 벤즈이미다졸의 이합

체화를 촉매화하는 공지된 화합물, 및 유럽 특허 출원 제780,377호에 기재된 바와 같은 상기 이합체화 촉매의 혼합물이 있다.

상기 기재된 디이소시아네이트의 촉매적 이합체화에 의한 우레트디온기 함유 폴리이소시아네이트의 제조에서 상원체화 반응이 종종 이합체화 반응과 동시에 소량으로 발생하여 이소시아누레이트기를 함유하고 2 관능성보다 높은 폴리이소시아네이트를 형성한다. 그러나, 본 발명에 따른 방법에 적합한 출발 화합물 (A)는 대부분이 이소시아누레이트가 없는 우레트디온 폴리이소시아네이트이다. 본 발명의 내용에서 "이소시아누레이트가 없는"이란 용어는 우레트디온 및 이소시아누레이트기의 총 양을 기준으로 하여 이소시아누레이트 함량이 5 몰% 미만, 바람직하게는 2 몰% 미만인 것을 의미한다. 따라서 유리 NCO 기를 기준으로 하여 성분 (A)의 평균 NCO 관능도는 2.1 미만이고 바람직하게는 2.0이다.

본 발명에 따른 방법에 바람직한 출발 화합물 (A)는 이소시아누레이트기가 없고 지방족 및(또는) 지환족 결합된 이소시아네이트기를 갖는 디이소시아네이트로부터 제조된 우레트디온 폴리이소시아네이트 또는 이러한 폴리이소시아네이트의 혼합물이다. 이소시아누레이트기가 없고 1,6-디이소시아나토헥산 및(또는) 1-이소시아나토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아나토메틸-시클로헥산으로부터 제조된 우레트디온 폴리이소시아네이트의 사용이 특히 바람직하다.

디이소시아네이트 (B)는 본 발명에 따른 방법에 임의로 사용될 수 있다. 이의 예로는 출발 화합물 (A)의 제조에 적합하고 지방족, 지환족, 아로지방족 및(또는) 방향족 결합된 이소시아네이트기를 갖는 상기 기재된 디이소시아네이트가 있다. 상기 디이소시아네이트 (B)는 존재하는 경우 성분 (A) 및 (B)의 총 중량을 기준으로 하여 10 중량% 이하, 바람직하게는 5 중량% 이하의 양으로 사용된다. 바람직한 디이소시아네이트 (B)는 지환족 결합된 이소시아네이트기를 갖는 디이소시아네이트이다. 1-이소시아나토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아나토메틸-시클로헥산 및(또는) 4,4'-디이소시아나토디시클로헥실메탄의 사용이 특히 바람직하다.

히드록시피발산 네오펜틸글리콜 에스테르 이외의 에스테르기 및(또는) 카르보네이트기를 함유하고, 관능도 및 히드록실기로부터 계산될 수 있는 수평균 분자량이 134 내지 2000, 바람직하게는 176 내지 1200이고, 평균 아 관능도가 2.0 내지 4.0, 바람직하게는 2.0 내지 3.0인 폴리히드록시 화합물 (C)가 본 발명에 따른 방법에 사용된다. 이의 예로는 다가 알콜을 화학양론적 양 미만의 다가염기 카르복실산, 상응하는 카르복실산 무수물, 저급 알콜의 상응하는 폴리카르복실산 에스테르, 또는 락톤과 반응시켜 제조될 수 있는 에스테르 알콜 또는 에스테르 알콜 혼합물이 있다.

상기 에스테르 알콜의 제조에 적합한 다가 알콜은 분자량이 62 내지 400이고, 이의 예로는 1,2-에탄디올, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 이성질체 부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 헵탄디올 및 옥탄디올, 1,2- 및 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디에탄올, 4,4'-(1-메틸에틸리덴)-비스시클로헥산올, 1,2,3-프로판트리올, 1,1,1-트리메틸올에탄, 1,2,6-헥산트리올, 1,1,1-트리메틸올프로판, 2,2-비스(히드록시메틸)-1,3-프로판디올 또는 1,3,5-트리스(2-히드록시메틸)-이소시아누레이트가 있다.

에스테르 알콜의 제조에 사용된 산 또는 산 유도체는 지방족, 지환족, 방향족 및(또는) 헤테로방향족일 수 있고 임의로는 불포화 및(또는) 예를 들면 할로겐 원자에 의해 치환될 수 있다. 적합한 산의 예로는 분자량 118 내지 300인 다가염기 카르복실산 또는 이의 유도체가 있다. 이의 예로는 숙신산, 아디프산, 세바크산, 프탈산, 이소프탈산, 트리멜리트산, 프탈산 무수물, 테트라히드로프탈산, 말레산, 말레산 무수물, 이합체 및 상원체 지방산, 테레프탈산 디메틸 에스테르 및 테레프탈산 비스-글리콜 에스테르가 있다.

또한 상기 기재된 출발 화합물의 혼합물이 에스테르 알콜의 제조에 사용될 수 있다. 또한 상기 기재된 다양한 에스테르 알콜의 혼합물을 본 발명에 따른 방법에 사용할 수 있다.

예를 들면 개환 반응에 의해 스타터 분자로서 락톤 및 단순 다가 알콜로부터 제조된 에스테르 폴리올은 바람직하게는 본 발명에 따른 방법에 출발 성분 (C)로서 사용된다.

에스테르 폴리올의 제조에 적합한 락톤의 예로는  $\beta$ -프로피오락톤,  $\gamma$ -부티로락톤,  $\delta$ -발레로락톤,  $\epsilon$ -카프로락톤, 3,5,5- 및 3,3,5-트리메틸카프로락톤 또는 이러한 락톤의 임의의 바람직한 혼합물이 있다. 사용될 수 있는 스타터 분자는 상기 기재한 바와 같이 분자량이 62 내지 400인 다가 알콜 또는 이러한 알콜의 혼합물이다.

본 발명에 따른 방법에 특히 바람직한 에스테르기 함유 폴리히드록시 화합물 (C)는 특히  $\epsilon$ -카프로락톤으로부터 제조된 에스테르 디올이다.

또한 카르보네이트기 함유 폴리히드록시 화합물이 본 발명에 따른 방법을 위한 출발 화합물 (C)로서 적합하다. 이의 예로는 분자량 62 내지 400의 다가 알콜과 디아릴 카르보네이트 (예, 디페닐 카르보네이트), 포스겐, 또는 바람직하게는 고리형 카르보네이트, 예를 들면 트리메틸렌 카르보네이트 또는 2,2-디메틸-트리메틸렌 카르보네이트 (네오펜틸글리콜 카르보네이트, NPC)의 반응에 의해 얻을 수 있는 카르보네이트 알콜이 있다. 또한 상기 고리형 카르보네이트의 혼합물이 적합하다. 특히 바람직한 카르보네이트 알콜은 개환 반응에 의해 스타터 분자로서 다가, 특히 기재한 2가 알콜 및 NPC로부터 제조될 수 있는 화합물이다.

또한, 에스테르기 및 카르보네이트기 함유 폴리히드록시 화합물이 본 발명에 따른 방법에 출발 화합물 (C)로서 적합하다. 이러한 에스테르 카르보네이트 알콜의 예는 분자량 62 내지 400의 다가 알콜과 락톤, 특히  $\epsilon$ -카프로락톤의 반응에 이어 얻어진 에스테르 알콜과 디페닐 카르보네이트와의 반응에 의해 독일 특허 출원 제1,770,245호에 따라 제조될 수 있는 것이다. 그러나, 기재된 다가 알콜과 락톤 및 고리형 카르보네이트의 혼합물과의 반응과 개환 반응에 의해 얻을 수 있는 에스테르 카르보네이트 알콜이 바람직하게 사용된다.

본 발명에 따른 방법에 바람직하게 사용되는 상기 기재된 에스테르 알콜, 카르보네이트 알콜 및 에스테르 카르보네이트 알콜의 개환 반응에 의한 제조 방법은 일반적으로 촉매의 존재하에 수행된다. 이의 예로는 온도 20 내지 200 °C, 바람직하게는 50 내지 160 °C에서의 루이스 또는 브뢴스테드 산 또는 유기

주석 또는 티탄 화합물이 있다.

예로서 기재된 에스테르 알콜, 카르보네이트 알콜 및 에스테르 카르보네이트 알콜의 혼합물은 본 발명에 따른 방법에 출발 성분 (C)로서 임의로 사용될 수 있다.

또한, 분자량이 62 내지 400이고 에스테르기 및 카르보네이트기가 없는 폴리히드록시 화합물 (D)가 임의로 본 발명에 따른 방법에 사용될 수 있다. 이의 예로는 에스테르 알콜의 제조를 위해 상기 기재된 단순 다가 알콜 또는 이러한 알콜의 혼합물이 있다. 알콜 (D)가 존재하는 경우 출발 성분 (C) 및 (D)의 총 양을 기준으로 하여 70 중량% 이하의 양으로 사용된다.

또한 출발 성분 (C) 및 (D)의 혼합물이 제조될 수 있다. 이의 예로는 다가 알콜이 불충분한 양의 산 또는 산 유도체, 디아릴 카르보네이트 또는 고리형 카르보네이트 또는 포스겐에 의해 에스테르기 및(또는) 카르보네이트기 함유 폴리히드록시 화합물로 부분적으로만 전환하는 경우가 있다.

또한 이소시아네이트기에 대해 반응성인 일관능성 화합물 (E)가 본 발명에 따른 방법에 임의로 사용될 수 있다. 이의 예로는 단순 지방족 또는 지환족 모노 알콜, 예를 들면 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, s-부탄올, 이성질체 펜탄올, 헥산올, 옥탄올 및 노난올, n-데칸올, n-도데칸올, n-테트라데칸올, n-헥사데칸올, n-옥타데칸올, 시클로헥산올, 이성질체 메틸시클로헥산올 및 히드록시메틸시클로헥산; 에테르 알콜, 예를 들면 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 2-프로폭시에탄올, 2-부톡시에탄올, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 3-메톡시-1-부탄올 및 글리세롤 1,3-디에틸 에테르; 또는 에스테르 알콜, 예를 들면 히드록시메틸 아세테이트, 부틸 글리콜레이트, 에틸 락테이트, 글리세롤 디아세테이트 또는 상기 기재된 모노알콜과 락톤의 반응에 의해 얻어진 화합물이 있다.

일관능성 화합물 (E)는 임의로는 출발 화합물 (C), (D) 및 (E)의 총 중량을 기준으로 하여 20 중량% 이하, 바람직하게는 15 중량% 이하의 양으로 사용된다. 본 발명에 따른 방법에 바람직한 출발 화합물 (E)는 단순 지방족 또는 지환족 모노알콜이다.

본 발명에 따른 방법을 수행하기 위하여 우레트디온 폴리이소시아네이트 (A)기 및 임의로는 디이소시아네이트 (B)는 이소시아네이트기 대 이소시아네이트 반응기의 등량비 1.2:1 내지 1.8:1, 바람직하게는 1.25:1 내지 1.6:1로 폴리히드록시 화합물 (C), 임의로는 폴리히드록시 화합물 (D) 및 임의로는 일관능성 화합물 (E)와 반응한다. 반응 온도 40 내지 200 °C, 바람직하게는 60 내지 180 °C를 바람직하게는 NCO 함량의 이론 계산치가 얻어질 때까지 유지시킨다.

출발 성분의 특성 및 양은 얻어진 중부가 화합물이 하기 요건 (a) 내지 (d)에 만족하도록 다른식으로 선택된다.

(a) 중부가 화합물은 바람직하게는 평균 관능도가 2.0 내지 6.0, 보다 바람직하게는 2.0 내지 5.0이고, 유리 이소시아네이트기의 함량은 바람직하게는 2.2 내지 5.0 중량%, 보다 바람직하게는 2.4 내지 4.0 중량%이고,

(b) 우레트디온기의 함량은 바람직하게는 12 내지 18 중량%, 보다 바람직하게는 14 내지 17 중량%이고,

(c) 우레탄기의 함량은 바람직하게는 11 내지 17 중량%, 보다 바람직하게는 12 내지 16 중량%이고,

(d) 카르복실산 에스테르기 및(또는) 카르보네이트기의 함량은 바람직하게는 2 내지 12 중량%, 보다 바람직하게는 3 내지 10 중량%이다.

중부가 화합물은 40 °C 미만에서는 고체이고 125 °C 초과에서는 액체이고, 바람직하게는 시차 열분석 (DTA)에 의해 측정되는 용점 또는 용융 범위 40 내지 110 °C, 바람직하게는 50 내지 100 °C를 가진다.

본 발명에 따른 우레트디온기 함유 중부가 생성물은 이의 용점 또는 용융 범위 약간 초과에서 매우 낮은 용융 점도에 의해 구별된다. 이는 우레트디온기의 분해 온도 미만의 온도에서 용융물 중에 본 발명에 따른 방법에 의해 쉽게 제조될 수 있다. 이소시아네이트 성분은 폴리올 성분을 기준으로 하여 과량의 물로 사용되지만, 생성물은 일반적으로 단량체 디이소시아네이트의 낮은 함량, 예를 들면 1.0 중량% 미만, 바람직하게는 0.5 중량% 미만 및 보다 바람직하게는 0.3 중량% 미만의 양으로 얻어진다.

그러나, 반응은 또한 특별 장치, 예를 들면 강력 혼련기에서 충분히 짧은 반응 시간, 예를 들면 5분 미만인 경우 비교적 다량이 반응물 중에 부착하는 것으로 관찰되는 단량체 디이소시아네이트의 증가 없이 우레트디온의 분해 범위의 온도에서 수행될 수 있다.

또한 반응은 임의로는 이소시아네이트기에 대해 불활성인 적합한 용매 중에서 수행될 수 있으나, 이는 덜 바람직하다. 적합한 용매로는 공지된 페인트 용매, 예를 들면 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 또는 에틸 에테르 아세테이트, 1-메톡시프로판-2-아세테이트, 2-부탄논, 4-메틸-2-펜탄논, 시클로헥산논, 톨루엔 및 이의 혼합물이 있다. 프로판렌 글리콜 디아세테이트, 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 에틸 및 부틸 에테르 아세테이트, N-메틸피롤리돈, N-메틸 카프로락탐 및 이의 혼합물과 같은 용매가 또한 사용될 수 있다.

반응이 발생한 후 임의의 용매는 적합한 방법에 의해 생성물로부터 제거된다. 이의 예로는 침전 및 단순 흡인 여과, 탈휘발 (devolatilization) 스크류내에서의 분무 건조 또는 용융 추출이 있다.

우레탄화 반응을 촉진하기 위하여 폴리우레탄 화학에서 공지된 촉매가 본 발명에 따른 방법에 사용될 수 있다. 이의 예로는 3급 아민, 예를 들면 트리에틸아민, 피리딘, 메틸피리딘, 벤질디메틸아민, N,N-엔도 에틸렌피페라진, N-메틸피페리딘, 펜타메틸디아민-트리아민, N,N-디메틸아미노시클로헥산 또는 N,N'-디메틸피페라진; 또는 금속염, 예를 들면 염화철(III), 염화아연, 아연 2-에틸카포레이트, 주석(II) 옥토에이트, 주석(II) 에틸카포레이트, 주석(II) 팔미테이트, 디부틸틴(IV) 디라우레이트 및 올리브덴 글리콜레이트가 있다.

촉매는 임의로는 출발 화합물의 총 중량을 기준으로 하여 0.001 내지 2.0 중량%, 바람직하게는 0.01 내

지 0.2 중량%의 양으로 사용된다.

본 발명에 따른 중부가 화합물은 이소시아네이트 중부가 방법에 의한 폴리우레탄 플라스틱의 제조에 중요한 출발 물질이다. 이는 특히 열에 의해 경화될 수 있고 차폐제가 없는 PU 분말 코팅물 내에서의 가교결합제 성분으로서 사용될 수 있다.

본 발명에 따른 중부가 화합물에 적합한 반응짝은 분말 코팅 기술로부터 공지되어 있고 이소시아네이트 반응기, 예를 들면 히드록실, 카르복실, 아미노, 티올, 우레탄 또는 우레아기를 갖는 결합제가 있다. 40 °C 미만에서 고체이고 130 °C 초과에서 액체인 히드록시 관능성 분말 코팅 결합제가 바람직하게 사용된다. 시차 열분석 (DTA)에 의해 측정되는 히드록시 관능성 수지의 연화 온도는 바람직하게는 30 내지 120 °C, 보다 바람직하게는 35 내지 110 °C이다.

이의 히드록실기는 20 내지 200, 바람직하게는 30 내지 130이고, 관능도 및 히드록실 함량으로부터 계산된 이의 수평균 분자량은 바람직하게는 400 내지 10,000, 보다 바람직하게는 1,000 내지 5,000이다.

상기 분말 코팅 결합제의 예는 히드록실기를 함유하는 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트 또는 폴리우레탄, 예를 들면 유럽 특허 출원 제45,998호 (본원에 참고로 포함된 미국 특허 제4,463,154호) 또는 동 제254,152호 (본원에 참고로 포함된 미국 특허 제4,900,800호)에 기재된 화합물이 있다. 이러한 수지의 혼합물이 또한 적합하다.

즉시 사용 가능한 분말 코팅 조성물을 제조하기 위하여 본 발명에 따른 중부가 화합물은 적합한 히드록시 관능성 분말 코팅 결합제와 혼합된다. 첨가제, 예를 들면 촉매, 안료, 충전제 또는 유동 조절제가 임의로 첨가될 수 있다. 성분들은 예를 들면 압출기 또는 혼련기내에서 개별적 성분의 용점 이상, 예를 들면 70 내지 130 °C, 바람직하게는 70 내지 110 °C에서 균질한 물질로 배합된다.

본 발명에 따른 중부가 화합물 및 히드록시 관능성 결합제는 각각의 히드록실기에 대해 0.6 내지 2.0, 바람직하게는 0.8 내지 1.4 이소시아네이트기가 존재하는 비로 사용된다. 본 발명에 따른 중부가 화합물의 경우 "이소시아네이트기"라는 용어는 우레트디온기 및 유리 이소시아네이트기로서 이합체 형태로 존재하는 이소시아네이트의 합을 의미하는 것으로 이해된다.

경화를 촉진하는데 사용되는 임의의 촉매의 예로는 상기 기재된 폴리우레탄 화학으로부터 공지된 통상의 화합물 및 또한 아민인, 예를 들면 1,5-디아자비스클로[4.3.0]논-5-엔 (DBN), 1,8-디아자비스클로[5.4.0]-온데크-7-엔 (DBU) 및 1,2-디메틸-테트라히드로피리미딘이 있으며, 유럽 특허 출원 제803,524호에 따르면 이는 우레트디온 분말 코팅 가교결합제의 스토브 온도를 저하시키는데 특히 적합한 촉매인 것으로 입증되었다. 상기 촉매는 유기 결합제, 즉 임의로 사용된 첨가제를 제외하는 히드록시 관능성 분말 코팅 결합제와 배합된 본 발명에 따른 중부가 화합물의 총 양을 기준으로 하여 0.01 내지 5.0 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 2.0 중량%의 양으로 첨가될 수 있다.

분말 코팅 조성물의 제조에 사용된 조건하에 본 발명에 따른 중부가 화합물의 유리 이소시아네이트기는 IR 분광계에 의한 분석이 나타내는 바와 같이 실질적으로 완전히 반응한다. 용융물을 냉각시킨 후 얻은 이소시아네이트 없는 고상물을 이어서 분쇄하고 체에 걸러서 목적하는 입도, 예를 들면 0.1 mm 초과로 입자를 분리한다.

상기 방법으로 제조된 분말 코팅 조성물은 즉시 분무 가능하고 종래 분말 도포 방법, 예를 들면 분말의 정전 분무 또는 회전 스텐더링에 의해 코팅하고자 하는 기판에 도포할 수 있다. 본 발명에 따라 임의의 목적하는 내열성 기판, 예를 들면 금속, 목재 또는 유리를 코팅할 수 있다.

코팅물은 110 내지 220 °C, 바람직하게는 130 내지 200 °C의 온도에서 약 10 내지 30분간에 걸쳐 가열함으로써 경화된다. 경성 및 탄성 코팅물이 얻어지며 이는 우수한 내용매성 및 내화학물질성을 갖고 우수한 유동성 및 매우 높은 광택에 의해 구별된다.

본 발명은 추가로 하기 실시예에 의해 예시되지만 이에 제한하려는 것은 아니고, 모든 부 및 백분율은 다른 식으로 제한되지 않는 한 중량을 기준으로 한다.

#### <실시예>

하기에서 모든 백분율 데이터는 광택도는 예외로 하고 중량에 관한 것이다.

#### <출발 화합물 (C)의 제조>

##### 에스테르기 함유 디올 C(1)

1,4-부탄디올 901 g 및 ε-카프로락톤 1712 g을 실온에서 건조 질소하에 혼합하고 주석(II) 옥토에이트 0.3 g을 첨가한 후 혼합물을 160 °C에서 5시간 동안 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후 다음 특성을 갖는 무색 액상 생성물을 얻었다.

η (23 °C):	180 mPas
OH가:	416 mg KOH/g
유리 ε-카프로락톤:	0.1 %
평균 분자량 (OH가로부터 계산함):	269
에스테르기 함량 (계산치):	25.3 %

##### 에스테르기 함유 디올 C(2)

1,3-프로판디올 761 g 및 ε-카프로락톤 1712 g을 실온에서 건조 질소하에 혼합하고 주석(II) 옥토에이트 0.3 g을 첨가한 후 혼합물을 160 °C에서 5시간 동안 가열하였다. 실온으로 냉각한 후 하기 특성 데이터를 갖는 무색 액상 생성물을 얻었다.

$\eta$ (23 °C):	190 mPas
OH가:	449 mg KOH/g
유리 $\epsilon$ -카프로락톤:	0.3 %
평균 분자량 (OH가로부터 계산함):	249
에스테르기 함량 (계산치):	26.7 %
에스테르기 함유 트리올 C(3)	

1,1,1-트리메틸프로판 (TMP) 1341 g 및  $\epsilon$ -카프로락톤 1712 g을 실온에서 건조 질소하에 혼합하고 주석(II) 옥토에이트 0.3 g을 첨가한 후 혼합물을 160 °C에서 5시간 동안 가열하였다. 실온으로 냉각한 후 하기 특성 데이터를 갖는 무색 액상 생성물을 얻었다.

$\eta$ (23 °C):	2400 mPas
OH가:	546 mg KOH/g
유리 $\epsilon$ -카프로락톤:	0.2 %
평균 분자량 (OH가로부터 계산함):	308
에스테르기 함량 (계산치):	21.6 %
카르보네이트기 함유 디올 C(4)	

1,4-부탄디올 901 g 및 NPC 1300 g을 실온에서 건조 질소하에 혼합하고 오르토 인산 0.2 g을 첨가한 후 혼합물을 160 °C에서 8시간 동안 가열하였다. 실온으로 냉각한 후 하기 특성을 갖는 실질적으로 무색인 액상 생성물을 얻었다.

$\eta$ (23 °C):	1500 mPas
OH가:	519 mg KOH/g
유리 NPC:	0.5 %
평균 분자량 (OH가로부터 계산함):	216
카르보네이트기 함량 (계산치):	20.0 %

#### <실시예 1>

촉매로서 디부틸틴(IV) 디라우레이트 (DBTL) 0.1 g을 건조 질소하에 우레트디온기 함유 폴리이소시아네이트 [1-이소시아나토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아나토메틸-시클로헥산 (IPDI)로부터 제조되고 유리 이소시아네이트기 함량이 16.7 %이고, 평균 NCO 관능도가 2.0이고 우레트디온기 함량 (고온 적정에 의해 측정함)이 20.9 % 임] 1000 g에 첨가하였다. 혼합물을 80 °C로 가열하였다. 이어서 에스테르기 함유 디올 C(1) 215 g (1.6 당량) 및 1,4-부탄디올 72 g (1.6 당량)의 혼합물을 20분에 걸쳐 첨가하고 혼합물을 실온에서 최대 110 °C에서 반응 혼합물의 NCO 함량이 약 20분 후에 2.7 %로 감소할 때까지 교반시켰다. 냉각시키는 동안 용융물을 금속 시트에 붓고 본 발명에 따른 중부가 화합물을 하기 특성을 갖는 연황색 고상 수지로서 얻었다.

NCO 함량 (계산치/실측치)	2.7/2.6 %
우레트디온기 함량 (계산치)	16.2 %
총 NCO 함량 (계산치)	18.8 %
NCO 관능도	2.0
단량체 IPDI	0.19 %
용융 범위	90-98 °C
에스테르기 함량 (계산치)	4.2 %
우레탄기 함량 (계산치)	14.7 %

#### <실시예 2>

촉매로서 디부틸틴(IV) 디라우레이트 (DBTL) 0.1 g을 건조 질소하에 실시예 1로부터의 우레트디온기 함유 IPDI-폴리이소시아네이트 1,000 g (4.0 당량)에 첨가하고 혼합물을 80 °C로 가열하였다. 이어서 에스테르기 함유 디올 C(2) 150 g (1.2 당량) 및 1,3-프로판디올 76 g (2.0 당량)의 혼합물을 20분에 걸쳐 첨가하고 혼합물을 최대 110 °C에서 반응 혼합물의 NCO 함량이 약 15분 후에 2.9%로 감소할 때까지 교반시켰다. 냉각시키는 동안 용융물을 금속 시트에 붓고 본 발명에 따른 중부가 화합물을 하기 특성을 갖는 연황색 고상 수지로서 얻었다.

NCO 함량 (계산치/실측치)	2.8/2.7 %
우레트디온기 함량 (계산치)	17.0 %
총 NCO 함량 (계산치)	19.7 %
NCO 관능도	2.0



단량체 IPDI	0.21 %
용융 범위	96-105 °C
에스테르기 함량 (계산치)	3.3 %
우레탄기 함량 (계산치)	15.4 %

<실시예 3>

촉매로서 디부틸틴(IV) 디라우레이트 (DBTL) 0.1 g을 건조 질소하에 실시예 1로부터의 우레트디온기 함유 IPDI-폴리이소시아네이트 1,000 g (4.0 당량)에 첨가하고 혼합물을 80 °C로 가열하였다. 이어서 에스테르기 함유 디올 C(1) 269 g (2.0 당량) 및 1,1,1-트리메틸올프로판 54 g (1.2 당량)의 혼합물을 20분에 걸쳐 첨가하고 혼합물을 최대 110 °C에서 반응 혼합물의 NCO 함량이 약 20분 후에 2.7%로 감소할 때까지 교반시켰다. 냉각시키는 동안 용융물을 금속 시트에 붓고 본 발명에 따른 중부가 화합물을 하기 특성을 갖는 연황색 고상 수지로서 얻었다.

NCO 함량 (계산치/실측치)	2.7/2.5 %
우레트디온기 함량 (계산치)	15.8 %
총 NCO 함량 (계산치)	18.5 %

NCO 관능도	4.0
단량체 IPDI	0.23 %
용융 범위	100-110 °C
에스테르기 함량 (계산치)	5.1 %
우레탄기 함량 (계산치)	14.3 %

<실시예 4>

촉매로서 디부틸틴(IV) 디라우레이트 (DBTL) 0.1 g을 건조 질소하에 실시예 1로부터의 우레트디온기 함유 IPDI-폴리이소시아네이트 1,000 g (4.0 당량)에 첨가하고 혼합물을 80 °C로 가열하였다. 이어서 에스테르기 함유 디올 C(1) 215 g (1.6 당량) 및 에스테르기 함유 트리올 C(3) 164 g (1.6 당량)의 혼합물을 20분에 걸쳐 첨가하고 혼합물을 최대 110 °C에서 반응 혼합물의 NCO 함량이 약 20분 후에 2.6%로 감소할 때까지 교반시켰다. 냉각시키는 동안 용융물을 금속 시트에 붓고 본 발명에 따른 중부가 화합물을 하기 특성을 갖는 연황색 고상 수지로서 얻었다.

NCO 함량 (계산치/실측치)	2.6/2.4 %
우레트디온기 함량 (계산치)	15.2 %
총 NCO 함량 (계산치)	17.6 %

NCO 관능도	6.0
단량체 IPDI	0.32 %
용융 범위	104-113 °C
에스테르기 함량 (계산치)	6.5 %
우레탄기 함량 (계산치)	13.7 %

<실시예 5>

촉매로서 디부틸틴(IV) 디라우레이트 (DBTL) 0.1 g을 건조 질소하에 실시예 1로부터의 우레트디온기 함유 IPDI-폴리이소시아네이트 1,000 g (4.0 당량)에 첨가하고 혼합물을 80 °C로 가열하였다. 이어서 카르보네이트기 함유 디올 C(4) 324 g (3.0 당량)을 30분에 걸쳐 첨가하고 혼합물을 최대 110 °C에서 반응 혼합물의 NCO 함량이 약 25분 후에 3.2%로 감소할 때까지 교반시켰다. 냉각시키는 동안 용융물을 금속 시트에 붓고 본 발명에 따른 중부가 화합물을 하기 특성을 갖는 연황색 고상 수지로서 얻었다.

NCO 함량 (계산치/실측치)	3.2/3.2 %
우레트디온기 함량 (계산치)	15.8 %
총 NCO 함량 (계산치)	19.0 %

NCO 관능도	2.0
단량체 IPDI	0.12 %
용융 범위	89-97 °C
카르보네이트기 함량 (계산치)	4.9 %
우레탄기 함량 (계산치)	13.4 %

<비교 실시예 6>

촉매로서 디부틸틴(IV) 디라우레이트 (DBTL) 0.1 g을 건조 질소하에 실시예 1로부터의 우레트디온기 함유 IPDI-폴리이소시아네이트 1,000 g (4.0 당량)에 첨가하고 혼합물을 80 °C로 가열하였다. 이어서

1,4-부탄디올 144 g (3.2 당량)을 30분에 걸쳐 첨가하였다. 반응 혼합물의 급격히 증가하는 정도로 인하여 교반가능성을 확실히 하기 위해서는 디올 첨가 동안에 가열조 온도를 130 °C로 증가시킬 필요가 있다. 15분 후에 반응 혼합물의 NCO 함량은 3.8 %이고 약 20분 후에도 이 값으로 유지되었다. 25분 후에 반응 혼합물의 온도는 추가로 증가하는 정도로 인하여 일정한 외부 온도에도 불구하고 교반시키는 동안 발생하는 전단력의 작용하에 130 °C에서 150 °C 초과로 증가하였다. NCO 함량은 4.6 %로 증가하였고 장기간의 반응 시간 동안에도 다시 감소하지 않았다. 단량체 IPDI의 함량은 1.4 %이다.

#### <비교 실시예 7>

촉매로서 디부틸틴(IV) 디라우레이트 (DBTL) 0.1 g을 건조 질소하에 실시예 1로부터의 우레트디온기 함유 IPDI-폴리이소시아네이트 1,000 g (4.0 당량)에 첨가하고 혼합물을 80 °C로 가열하였다. 이어서 히드록시피발산 네오펜틸글리콜 에스테르 326 g (3.2 당량)을 30분에 걸쳐 첨가하였다. 반응 혼합물의 급격히 증가하는 정도로 인하여 교반 가능성을 확실히 하기 위해서는 디올 첨가의 후반에 가열조 온도를 120 °C로 증가시킬 필요가 있다. 15분 후에 반응 혼합물의 NCO 함량은 3.2 %이었다. 20분 후에 반응 혼합물의 온도는 추가로 증가하는 정도로 인하여 일정한 외부 온도에도 불구하고 교반시키는 동안 발생하는 전단력의 작용하에 120 °C에서 147 °C로 증가하였다. NCO 함량은 4.1 %로 증가하였고 장기간의 반응 시간 동안에도 다시 감소하지 않았다. 단량체 IPDI의 함량은 1.1 %이다.

비교 실시예 6 및 7은 실시예 1에 기재된 방법에 따라 용융물 중에 우레트디온기 함유 폴리이소시아네이트와 단순 디올 또는 히드록시피발산 네오펜틸글리콜 에스테르의 반응 동안에 우레트디온 분열이 상당한 정도로 발생한다는 것을 나타낸다. NCO 함량 요구치 2.9 % (실시예 6) 또는 2.5 % (실시예 7)는 달성되지 않았고 단량체 디이소시아네이트 함량은 1 % 한계를 유의적으로 초과하였다.

#### <비교 실시예 8 (유럽 특허 출원 제45 994호와 유사함)>

실시예 1로부터의 우레트디온기 함유 폴리이소시아네이트 1,000 g (4.0 당량)을 무수 톨루엔 1,144 g 및 건조 질소하에 80 °C에서 촉매로서 디부틸틴(IV) 디라우레이트 (DBTL) 0.1 g으로 초기에 도입하였다. 1,4-부탄디올 144 g (3.2 당량)을 30분에 걸쳐 첨가하고 혼합물을 반응 온도 100 °C에서 NCO 함량이 1.5 %로 감소할 때까지 교반시켰다. 이어서 얻어진 연황색 용액을 시판되고 있는 실험실용 분무 건조기 미니스프레이 드라이어 (Minispray Dryer) 190 (Buechi) 내에서 분무 건조에 의해 용매로부터 완전히 제거하였다. 하기 특성을 갖는 연황색 생성물을 얻었다.

NCO 함량 (계산치/실측치)	2.9/2.9 %
우레트디온기 함량 (계산치)	18.3 %
총 NCO 함량 (계산치)	21.2 %
NCO 관능도	2.0
단량체 IPDI	0.12 %
용융 범위	111-120 °C
에스테르기 함량 (계산치)	-
우레탄기 함량 (계산치)	16.5 %

#### <용도 실시예 9>

애가가 30인 시판되고 있는 히드록실기를 함유 폴리에스테르 (Crylcoat 240, UCB 케미칼) 55.4 중량부를 실시예 1로부터의 본 발명에 따른 중부가 화합물 6.6 중량부 (애에 대한 총 NCO 등량비 1:1에 상응함), 시판되고 있는 유동 조절제 (Modaflow Powder III, Solutia) 1.5 중량부, 촉매로서 주석(II) 팔미테이트 1.0 중량부, 벤조인 0.5 중량부 및 백색 안료 (Kronos 2160, Kronos Titan) 35.0 중량부와 완전히 혼합하였다. 이어서 혼합물을 100 rpm 및 하우징 온도 100 °C 내지 120 °C에서 PLK형 46의 부스 (Buss) 공혼련기에 의해 균질화하였다. 냉각시킨 후 고상화된 용융물을 분쇄하고 90 µm 체를 가진 체 분쇄기 (ACM 2, Hosokawa Mikropul)에 의해 체에 걸렀다. IR 분광기에 의한 분석에 따라 더이상 유리 이소시아네이트기를 함유하지 않는 얻어진 분말을 고전압 70 kV에서 탈유 스틸 시트 상에 ESB 컵 건으로 분무하고 15분 동안 180 °C에서 경화시켰다.

비교의 목적상 분말 코팅물을 동일한 히드록실기 함유 폴리에스테르 56.1 중량부, 비교 실시예 8에 따라 얻은 중부가 화합물 5.9 중량부, 시판되고 있는 유동 조절제 (Modaflow Powder III, Solutia) 1.5 중량부, 촉매로서 주석(II) 팔미테이트 1.0 중량부, 벤조인 0.5 중량부 및 백색 안료 35.0 중량부 (Kronos 2160, Kronos Titan) 35.0 중량부로부터 유사하게 제조하였다. 혼합물을 탈유 스틸 시트에 분무하고 또한 180 °C에서 15분 동안 경화시켰다. 애에 대한 총 NCO 등량비는 또한 1:1이었다.

이어서 2개의 코팅물을 시험하여 이의 특성을 측정하였다. 광택도 및 흐림도 뿐만 아니라 오렌지 겹질 효과를 바이크 가드너 (Byk-Gardner) 제품인 "웨이브 스캔 플러스 (wave-scan plus)"를 사용하여 측정하고 표면 구조를 특징지었다. 약 60 µm 코팅 두께에서 하기 특성을 알게 되었다.

각 실시예로부터의 중부가 화합물의 분말 코팅	실시예 1	비교 실시예 8
충격 (ASTM-D-2794-69)	> 80 ip	< 5 ip
광택도 60. /20. (DIN 67530)	106/89	96/64
헤이즈 (DIN 67530: ISO 2813)	55	90
파장 스캔: 장파 (nc/c) <sup>1)</sup>	35.4/33.1	57.3/55.9
단파 (nc/c) <sup>1)</sup>	31.3/28.5	55.8/55.8
음력 (nc/c) <sup>1)</sup>	10.3/10.7	6.7/7.0
<sup>1)</sup> nc/c: 비보정값 및 보정값		

비교에 의해 완전히 가교결합된 코팅이 종래 기술의 공지된 중부가 화합물을 사용하여 제조된 코팅에 비하여 본 발명에 따른 중부가 화합물을 사용하여 얻어짐을 알게 되었다. 이는 상당히 높은 탄성도, 높은 광택도, 덜 흐림성 및 유의하게 우수한 유동성에 의해 구별된다. 본 발명에 따라 얻은 코팅은 완만하게 유동하였지만 비교 코팅물은 심한 오렌지 껍질 구조를 나타내고 또한 다수의 구멍 및 버블을 가졌다.

<용도 실시예 10 내지 13>

백색 안료화된 분말 코팅 조성물을 실시예 9에 기재된 히드록실기 함유 폴리에스테르 및 본 발명에 따른 중부가 화합물 2, 3, 4 및 5를 출발 물질로 하여 실시예 9에 기재된 방법에 의해 제조하였다. IR 분광기에 따른 분석에 따라 모든 경우에 비차폐 이소시아네이트기가 없는 미리 제형화된 분말 코팅 조성물을 각각 고전압 70 kV에서 탈유된 스틸 시트 상에 ESB 컵 건으로 분무하고 180 °C에서 15분 동안 경화시켰다. 하기 표에 분말 코팅 조성물의 조성 (중량부) 및 얻어진 코팅물 (각각의 경우 코팅 두께 70 μm)의 특성을 기재하였다.

	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13
폴리에스테르 폴리올 (실시예 9)	55.7	55.4	55.0	55.4
중부가 화합물 (실시예 2)	6.3	-	-	-
중부가 화합물 (실시예 3)	-	6.6	-	-
중부가 화합물 (실시예 4)	-	-	7.0	-
중부가 화합물 (실시예 5)	-	-	-	6.6
유동 조절제 (실시예 9)	1.5	1.5	1.5	1.5
주석(II) 팔마테이트	1.0	1.0	1.0	1.0
벤조인	0.5	0.5	0.5	0.5
크로노스 2160	35.0	35.0	35.0	35.0
충격 (ASTM-D-2794-69)	> 80 ip	> 80 ip	> 80 ip	> 80 ip
광택도 60° /20° (DIN 67530)	104/88	102/85	98/84	106/89
헤이즈 (DIN 67530: ISO 2813)	49	60	58	52
파장 스캔: 장파 (nc/c) <sup>1)</sup>	40.3/39.2	41.5/39.6	42.1/41.0	35.3/34.0
단파 (nc/c) <sup>1)</sup>	35.6/35.8	43.3/41.7	42.9/42.2	36.3/35.0
음력 (nc/c) <sup>1)</sup>	9.4/9.6	9.2/9.5	9.1/9.3	10.3/10.5
<sup>1)</sup> nc/c: 비보정값 및 보정값				

본 발명을 예시의 목적으로 상세히 기재하였지만 이러한 상세함은 상기 목적만을 위한 것이고 청구항에 의해 제한되는 것 이외의 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으며 당업자에 의해 변형이 이루어질 수 있음을 이해한다.

#### 발명의 효과

본 발명에 의해 특히 가능한 한 높은 가교결합 관능도와 함께 총 이소시아네이트 고함량을 갖고 동시에 문제 없이 간편한 방법으로 제조될 수 있는 우레트디온 분말 코팅 가교결합제를 제공한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

40 °C 미만에서는 고체이고 125 °C 초과에서는 액체이고, 하이드록시피발산 네오펜틸글리콜 에스테르 이외의 에스테르 및(또는) 카르보네이트기 함유 폴리올과 우레트디온기 함유 이소시아네이트 성분의 반응에 의해 제조되고,

(a) 평균 이소시아네이트 관능도 2.0 내지 8.0 및 유리 이소시아네이트기 함량 (NCO로서 계산됨, 분자량 = 42) 2.1 내지 6.0 중량%,

(b) 우레트디온기 함량 ( $C_2N_2O_2$ 로서 계산됨, 분자량 = 84) 10 내지 19 중량%,

(c) 우레탄기 함량 ( $-NH-CO-O$ 로서 계산됨, 분자량 = 59) 10 내지 17 중량%, 및

(d) 에스테르기  $-CO-O$  함량 ( $-CO-O$ 로서 계산됨, 분자량 = 44) 및(또는) 카르보네이트기  $-O-CO-O$  ( $-CO-O$ 로서 계산됨, 분자량 = 44) 1 내지 17 중량%를 갖는 중부가 화합물.

청구항 2

(A) 이소시아누레이트기가 없는 우레트디온 폴리이소시아네이트, 및 임의로

(B) 성분 (A) 및 (B)의 총 중량을 기준으로 하여 10 중량% 이하의 또다른 디이소시아네이트를

(C) 하이드록시피발산 네오펜틸글리콜 에스테르 이외의 에스테르기 및(또는) 카르보네이트기를 함유하고 평균 분자량이 134 내지 2000인 폴리히드록시 화합물, 임의로는

(D) 성분 (C) 및 (D)의 총 중량을 기준으로 하여 70 중량% 이하의 에스테르기 및 카르보네이트기가 없고 분자량이 62 내지 400인 또다른 폴리히드록시 화합물, 및

(E) 화합물 (C), (D) 및 (E)의 총 중량을 기준으로 하여 20 중량% 이하의 하나의 이소시아네이트 반응기를 함유하는 화합물과,

이소시아네이트 반응기에 대한 이소시아네이트기의 등량비 1.2:1 내지 1.8:1로 반응시키는 것을 포함하는,

40 °C 미만에서는 고체이고 125 °C 초과에서는 액체이고,

(a) 평균 이소시아네이트 관능도 2.0 내지 8.0 및 유리 이소시아네이트기 함량 (NCO로서 계산됨, 분자량 = 42) 2.1 내지 6.0 중량%,

(b) 우레트디온기 함량 ( $C_2N_2O_2$ 로서 계산됨, 분자량 = 84) 10 내지 19 중량%,

(c) 우레탄기 함량 ( $-NH-CO-O$ 로서 계산됨, 분자량 = 59) 10 내지 17 중량%, 및

(d) 에스테르기  $-CO-O$  함량 ( $-CO-O$ 로서 계산됨, 분자량 = 44) 및(또는) 카르보네이트기  $-O-CO-O$  ( $-CO-O$ 로서 계산됨, 분자량 = 44) 1 내지 17 중량%를 갖는 중부가 화합물의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 우레트디온 폴리이소시아네이트 (A)가 지방족 및(또는) 지환족 결합된 이소시아네이트기를 갖는 디이소시아네이트로부터 제조된 것인 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 우레트디온 폴리이소시아네이트 (A)가 1,6-디이소시아나토헥산 및(또는) 1-이소시아나토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아나토메틸시클로헥산으로부터 제조된 것인 방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 폴리히드록시 화합물 (C)가  $\epsilon$ -카프로락톤의 개환 중합 반응에 의해 제조된 폴리에스테르 폴리올인 방법.

청구항 6

제3항에 있어서, 폴리히드록시 화합물 (C)가  $\epsilon$ -카프로락톤의 개환 중합 반응에 의해 제조된 폴리에스테르 폴리올인 방법.

청구항 7

제4항에 있어서, 폴리히드록시 화합물 (C)가  $\epsilon$ -카프로락톤의 개환 중합 반응에 의해 제조된 폴리에스테르 폴리올인 방법.

청구항 8

가교결합제로서 제1항 기재의 중부가 화합물 및 결합제로서 이소시아네이트 반응성 화합물을 함유하는 2 성분 폴리우레탄 분말 코팅 조성물.